



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007126206/28, 09.07.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
09.07.2007

(45) Опубликовано: 27.03.2009 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: SU 1658061 A1, 23.06.1991. SU 1479866  
A1, 15.05.1998. SU 1221573 A, 30.03.1986. SU  
1130789 A, 23.12.1984. RU 40486 U1,  
10.09.2004. US 6015481 A, 18.01.2000. US  
5472590 A, 05.12.1995. EP 1098192 A2,  
09.05.2001.

Адрес для переписки:

620072, г.Екатеринбург, Сиреневый б-р, 14,  
кв.41, А.А. Остроушко

(72) Автор(ы):

Остроушко Александр Александрович (RU),  
Сенников Михаил Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ГОУ ВПО Уральский государственный  
университет им. А.М. Горького (RU)

### (54) ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ИОНОВ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И ВАНАДИЯ И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к ионометрии и может  
быть использовано для анализа производственных  
и сточных вод промышленных предприятий на  
содержание кислородсодержащих ионов  
вольфрама, молибдена и ванадия. Сущность  
изобретения: ионоселективный электрод для  
определения концентрации кислородсодержащих  
ионов вольфрама, молибдена и ванадия включает  
трубчатый полый корпус из диэлектрического  
материала и соединенную с корпусом мембрану.  
Мембрана выполнена в виде гомогенной,  
однофазной, аморфной пленки на основе  
полимерно-солевой композиции, включающей в  
свой состав водорастворимый неионогенный

полимер и водорастворимое кислородсодержащее  
соединение соответствующего металла. В качестве  
водорастворимого неионогенного полимера  
полимерно-солевая композиция может содержать  
поливиниловый спирт с молекулярной массой  
10000-20000 г/моль, а в качестве водорастворимых  
кислородсодержащих соединений вольфрама,  
молибдена и ванадия - додекавольфрамат,  
гептамолибдат и метаванадат аммония.  
Достижимый технический результат состоит в  
создании ионоселективных электродов, способных  
определять концентрацию в растворах  
кислородсодержащих ионов вольфрама,  
молибдена и ванадия. 2 н. и 11 з.п. ф-лы, 5 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2007126206/28, 09.07.2007**

(24) Effective date for property rights: **09.07.2007**

(45) Date of publication: **27.03.2009 Bull. 9**

Mail address:

**620072, g.Ekaterinburg, Sirenevij b-r, 14,  
kv.41, A.A. Ostroushko**

(72) Inventor(s):

**Ostroushko Aleksandr Aleksandrovich (RU),  
Sennikov Mikhail Jur'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**GOU VPO Ural'skij gosudarstvennyj universitet  
im. A.M. Gor'kogo (RU)**

(54) **ION-SELECTIVE ELECTRODE FOR DEFINITION OF CONCENTRATION OF OXYGEN-CONTAINING IONS OF TUNGSTEN, MOLYBDENUM AND VANADIUM AND METHOD FOR MANUFACTURE OF ION-SELECTIVE ELECTRODE**

(57) Abstract:

FIELD: physics, measurement.

SUBSTANCE: invention is related to ionometry and may be used for analysis of industrial and sewage waters of industrial enterprises to detect oxygen-containing ions of tungsten, molybdenum and vanadium. Ion-selective electrode for determination of concentration of oxygen-containing ions of tungsten, molybdenum and vanadium includes tubular hollow body from dielectric material and membrane connected to body. Membrane is arranged in the form of homogeneous, single-phase, amorphous film on the basis of polymer-salt composition, which contains

water-soluble nonionic polymer and water-soluble oxygen-containing compound of appropriate metal. Water-soluble nonionic polymer that polymer-salt composition might contain is polyvinyl alcohol with molecular mass of 10000-20000 g/mole, and water-soluble oxygen-containing compounds of tungsten, molybdenum and vanadium are dodecatungstate, heptamolybdate and metavanadate of ammonium.

EFFECT: creation of ion-selective electrodes that are able to determine concentration of oxygen-containing ions of tungsten, molybdenum and vanadium in solutions.

13 cl, 5 dwg

RU 2 350 940 C1

RU 2 350 940 C1

Ионоселективный электрод для определения концентрации кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия и способ изготовления ионоселективного электрода.

Настоящее изобретение относится к ионометрии и, в частности, к области создания ионоселективных электродов нового типа и может быть использовано, например, для

5 анализа производственных и сточных вод промышленных предприятий на содержание кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия.

Методы потенциометрического анализа с применением ионоселективных электродов занимают в настоящее время значительное место среди электрохимических методов анализа.

10 Известны различные типы ионоселективных электродов. Настоящее изобретение относится к ионоселективным электродам с твердой мембраной.

Известны ионоселективные электроды, твердая мембрана которых выполнена в виде монокристалла определенного вещества, например титанил-фосфата калия ( $\text{KTiOPO}_4$ ). Ионоселективный электрод данного типа служит для определения содержания ионов калия

15 в присутствии ионов щелочных и щелочно-земельных металлов (см., например, патент России № 2017146, дата публикации 30.07.1994 г.).

Известен ионоселективный электрод, чувствительный элемент которого, содержащий соединения меди и серы, выполнен методом горячего прессования. В чувствительном элементе в качестве соединения меди использован сульфид меди, а в качестве

20 соединения серы - элементарная сера. Электрод данного типа служит, например, для автоматического управления производственными процессами очистки сточных вод от токсичных металлов путем осаждения их в виде сульфидов (см., например, патент России 2235996, дата публикации 10.09.2004 г.).

Известен ионоселективный электрод с твердой мембраной для определения активности ионов тяжелых металлов в растворах, содержащий корпус и мембрану на основе сульфида

25 металла, причем мембрана выполнена в виде нанесенной на корпус пленки сульфида определяемого металла толщиной 50-500 нм (см., например, патент России № 2152609, дата публикации 10.07.2000 г.).

Наиболее близким к настоящему техническому решению является ионоселективный электрод, реализующий потенциометрическое определение трихлорацетат-анионов,

30 мембрана которого содержит связующее - поливинилхлорид, пластификатор - дибутилфталат и электродно-активное вещество - трихлорацетатную соль октилоктадециламина (см., например, патент России №2011986, дата публикации 30.04.1994 г.). В результате определенных приемов получают мембрану в виде эластичной

35 пленки толщиной около 1 мм.

Следует особо отметить, что с помощью ионоселективного электрода с мембраной определенного состава можно проводить анализ на содержание в растворе определенного же иона или некой близкой по строению и составу группы ионов. Ионоселективные мембраны по своей сути не могут быть универсальными. В современной ионометрии не

40 известны электроды, способные определять содержание кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия в исследуемых растворах. Вопрос создания подобных электродов решается в настоящем изобретении.

В соответствии с типом мембраны известны разнообразные способы получения мембран. Например, в соответствии с патентом России № 2142625 (дата публикации

45 10.12.1999 г.) композиционный электрод, преимущественно используемый при производственном и экологическом контроле воды (водных растворов) на содержание анионов  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{N}^{3-}$ , включает в себя чувствительный элемент, который состоит из основы и малорастворимой соли металла. Основа выполнена из композиционного металлополимерного электропроводящего материала методом горячего прессования.

50 Малорастворимая соль металла расположена в порах основы в равновесии с металлом, входящим в состав композиционного металлополимерного электропроводящего материала. Для формирования собственно электрода таблетку из композиционного материала помещают в стеклянную трубку с внутренним диаметром 4 мм. Наружные места стыка со

стеклом заливают тонким слоем быстро затвердевающей эпоксидной смолы. Через 1 час во внутреннюю полость трубки вводят индий-галлиевый сплав. В трубку через пробку из силиконовой резины вставляют медную полированную и обезжиренную проволоку толщиной 2 мм, погружая ее в индий-галлиевый сплав. На внешнем конце медной

5 проволоки крепят зажим для соединения электрода с внешней цепью.

Наиболее близким к настоящему изобретению является вышеприведенный патент России № 2011986. Согласно описанию, мембрану изготавливают следующим образом. В бюкс емкостью 50 мл вносят 2 г поливинилхлорида, приливают 6 мл дибутилфталата и перемешивают смесь на магнитной мешалке до полного смачивания пластификатором

10 поливинилхлорида. Затем приливают 20 мл циклогексанона и нагревают смесь при перемешивании до температуры 50-60°C. После полного растворения поливинилхлорида в полученный раствор вносят навеску 0,1 г трихлорацетата октилоктадециламмония и перемешивают 5-10 мин. Далее раствор выливают в стеклянную чашку Петри диаметром 10 см и оставляют в теплом месте на 3-4 дня до получения эластичной пленки толщиной

15 примерно 1 мм. Полученную мембрану хранят в эксикаторе с налитым на дно бутилэталатом для предотвращения быстрого высыхания мембраны.

Задача, решаемая предлагаемым изобретением, состоит в расширении возможностей ионометрии.

Достижимый технический результат состоит в создании ионоселективных электродов, способных определять концентрацию в растворах кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия.

20

Для достижения указанного технического результата в ионоселективном электроде для определения концентрации кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия, включающем трубчатый полый корпус из диэлектрического материала и соединенную с корпусом мембрану, мембрана выполнена в виде гомогенной, однофазной, аморфной

25 пленки на основе полимерно-солевой композиции, включающей в свой состав водорастворимый неионогенный полимер и водорастворимое кислородсодержащее соединение соответствующего металла. В качестве водорастворимого неионогенного полимера полимерно-солевая композиция содержит поливиниловый спирт с молекулярной

30 массой 10000-20000 г/моль. В качестве водорастворимых кислородсодержащих соединений вольфрама, молибдена и ванадия полимерно-солевая композиция содержит додекавольфрамат, гептамолибдат и метаванадат аммония. Состав полимерно-солевой композиции соответствует соотношению «соль:полимер», равному 1:(15÷20). Толщина мембраны составляет 0,1÷2 миллиметра.

В способе изготовления ионоселективного электрода для определения концентрации кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия, включающем изготовление мембраны и соединение ее с корпусом и токопроводом, для получения мембраны

35 приготавливают жидкофазную полимерно-солевую композицию путем растворения в дистиллированной воде при перемешивании водорастворимого полимера и кислородсодержащего соединения соответствующего металла, причем вводимое для

40 растворения количество компонентов соответствует однофазному состоянию пленки, образующейся после удаления свободной воды, жидкофазную композицию наносят на поверхность и подвергают сушке путем выдерживания в камере с регулируемой температурой и влажностью, образовавшуюся пленку обрабатывают для придания ей

45 свойства нерастворимости в растворах, подвергаемых в дальнейшем анализу на содержание в них кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия, путем нагревания и выдержки в нагретом состоянии и/или воздействия на мембрану ультрафиолетовым облучением, не перешедшие в нерастворимое состояние остатки

50 солевого компонента удаляют путем выдерживания пленки в периодически заменяемой дистиллированной воде до получения отрицательного результата анализа промывной воды на содержание соответствующего металла. Растворение и перемешивание проводят на водяной бане при температуре бани 70-100°C. Сушку проводят при температуре 25-35°C при поддержании относительной влажности в камере на уровне 60-80% до формирования

пленки. Сушка может быть проведена также при комнатной температуре в камере с умеренным вакуумом. Нагревание при обработке пленки проводят до температуры 130-170°C при выдержке в нагретом состоянии в течение 1-4 часов. Полимерно-солевую композицию наносят непосредственно на поверхность корпуса электрода. Полимерно-

5 солевую композицию наносят на подложку, выполненную из низкоадгезионного твердого материала, например стекла, полиэтилена или фторопласта, полученную пленку отделяют от подложки и закрепляют на корпусе с помощью клеевого состава, индифферентного к исследуемым растворам кислородсодержащих соединений вольфрама, молибдена и ванадия, например, с помощью эпоксидной композиции. Для формирования полностью  
10 твердофазного электрода корпус заполняют твердыми частицами сплава Вуда, сплав плавят путем нагревания до заполнения части внутреннего объема корпуса и образования контакта с мембраной и токопроводом.

Сущность настоящего изобретения состоит в следующем.

Потенциометрический метод физико-химического анализа основан на измерении  
15 электрохимического потенциала погруженного в исследуемый раствор обратимого электрода. В обычных потенциометрических измерениях составляется гальваническая цепь из двух электродов: индикаторного (ионоселективного) и электрода сравнения. На ионоселективном электроде устанавливается потенциал, пропорциональный логарифму концентрации определяемых ионов, изменяющийся с изменением концентрации  
20 потенциалобразующих ионов. При соответствующем составе и строении мембраны ее потенциал зависит только от активности данного иона. Никакой другой процесс, протекающий в мембране, не влияет на мембранный потенциал. В ионоселективных электродах с твердой мембраной последняя либо находится в контакте с водным раствором электролита с обеих сторон, что присуще жидкостным ионоселективным  
25 электродам, либо лишь одна сторона мембраны непосредственно контактирует с водным раствором электролита. В последнем случае мембрана снабжена электрически соединенным с ней токопроводом, что присуще твердофазным ионоселективным электродам.

К электродам, применяемых в качестве индикаторных, предъявляется ряд требований.  
30 Необходимым условием работоспособности электрода является воспроизводимость потенциала, т.е. на индикаторном электроде должна устанавливаться одна и та же величина потенциала при повторном погружении его в один и тот же раствор. Обязательным условием является обратимость относительно индикаторных ионов. Электроды должны быть химически устойчивы, т.е. не должны реагировать с компонентами  
35 раствора. При потенциометрическом титровании и, в меньшей степени, при ионометрии необходимо, чтобы потенциал устанавливался достаточно быстро. И, наконец, желательно, чтобы потенциал индикаторных электродов зависел от возможно меньшего числа вида ионов, что и определяет селективность электрода. Потенциал идеального селективного электрода не зависит от концентрации любого иона, содержащегося в растворе, кроме  
40 того иона, относительно которого электрод обладает селективностью.

Основными характеристиками ионоселективного электрода являются:

1. Область линейности электродной функции (область прямолинейной концентрационной зависимости).
2. Угловой коэффициент наклона прямой  $E=f(pC)$ , где  $E$  - потенциал электрода,  $pC=-\lg(C)$ ,  $C$  - концентрация определяемых ионов. Угловой коэффициент характеризует  
45 крутизну электродной функции.
3. Время отклика электродов (время установления равновесного потенциала), т.е. время, по истечении которого потенциал электрода принимает постоянное значение при перемещении электрода из одного анализируемого раствора в другой с иной  
50 концентрацией определяемого иона.

Установленная способность полимерно-солевых композиций, в состав которых входит неионогенный полимер и соли вольфрама, молибдена и ванадия, образующие в растворе кислородсодержащие ионы, переходить в нерастворимое состояние, и теоретические

предпосылки, определяющие строение полимерно-солевых композиций, в частности наличие в них иммобилизованных ионов, позволяют утверждать целесообразность применения полученных из композиций пленок в качестве мембран ионоселективных электродов для определения содержания кислородсодержащих ионов соответствующих соединений.

Выбор для формирования мембраны ионоселективного электрода в качестве полимера поливинилового спирта с ограничением при его применении молекулярной массы обоснован экспериментально. Угловой коэффициент при испытаниях электродов максимален при использовании низкомолекулярного полимера, т.е. полимера с молекулярной массой  $10000 \pm 20000$  г/моль (молекулярная масса известных сортов поливинилового спирта достигает  $200000$  г/моль).

Выбор солей для получения полимерно-солевой композиции также обоснован многочисленными экспериментами. Установлено, что лучшие результаты в соответствии с вышеприведенными требованиями получены при использовании в качестве водорастворимых кислородсодержащих соединений вольфрама, молибдена и ванадия додекавольфрамата, гептамолибдата и метаванадата аммония.

Образование гомогенной, однофазной, аморфной пленки из полимерно-солевой композиции возможно лишь при определенном ее составе, который целесообразно определять на основании диаграмм совместной растворимости «вода - соль - поливиниловый спирт». Соотношение «соль:полимер» для предотвращения выпадения кристаллической фазы лежит для указанных солей и полимера в пределах  $1:(15 \pm 20)$ .

Целесообразная толщина получаемой пленки, используемой в дальнейшем в качестве мембраны ионоселективного электрода, ограничена пределами  $0,1 \div 2$  мм. Меньший размер нецелесообразен из-за возможности нанесения механических повреждений. Большой размер приводит к значительным трудностям при изготовлении мембраны, поскольку значительно увеличивается время сушки и удаления из пленки не перешедших в нерастворимое состояние остатков солевого компонента.

Способ изготовления ионоселективного электрода, в основном, определяется операциями получения собственно мембраны:

1) Приготовление жидкофазной полимерно-солевой композиции.

Полимерно-солевые композиции приготавливают путем предварительного растворения поливинилового спирта в воде на водяной бане при  $70-100^\circ\text{C}$  и последующего добавления к нему небольшими порциями соответствующей аммонийной соли. Как указывалось выше соотношение «соль:полимер» должно быть таким, чтобы при дальнейшем осаждении пленки последняя представляла бы собой гомогенную, однофазную, аморфную структуру.

Полимерно-солевые композиции имеют достаточно большую вязкость. Поскольку приготовление однородных полимерно-солевых композиций занимает достаточно длительный временной интервал и требует постоянного перемешивания, наблюдается накопление пузырьков воздуха в композиции, которые в ходе собственно приготовления композиции не могут быть полностью из нее удалены.

2) Нанесение композиции на поверхность.

Полимерно-солевая композиция может быть нанесена непосредственно на поверхность корпуса таким образом, чтобы пленка образовалась на торце последнего. Возможен и допустим вариант нанесения композиции на подложку, выполненную из низкоадгезионного твердого материала, например стекла, полиэтилена или фторопласта, с дальнейшим отделением сформированной пленки от подложки. В этом случае имеет место образование отдельной мембраны, не соединенной ни с одним из элементов электрода. Необходимое соединение проводят после завершения последующих операций, например, с помощью эпоксидной композиции.

3) Сушка полимерно-солевой композиции.

Сушку в одном из вариантов проводят при температуре  $25-35^\circ\text{C}$  при поддержании относительной влажности в камере на уровне  $60-80\%$  до формирования пленки. Мягкие условия сушки позволяют получить пленку с нужными свойствами и удалить из нее

пузырьки воздуха. В другом варианте мягкие условия сушки достигаются при ее проведении при комнатной температуре в камере с умеренным вакуумом (остаточное давление 200÷500 мм рт. ст.). По мере удаления влаги и пузырьков воздуха остаточное давление может быть снижено.

5 4) Обработка пленки для придания ей свойства нерастворимости.

Обработку с указанной целью проводят, в основном, путем нагревания до температуры 130-170°C при выдержке в нагретом состоянии в течение 1-4 часов. Сокращение времени обработки может быть достигнуто одновременным воздействием на пленку ультрафиолетовым облучением. Возможный вариант - воздействие на пленку только ультрафиолетовым облучением. В последнем случае при реальном изготовлении электрода пленки подвергались воздействию ультрафиолетового облучения с помощью ртутно-кварцевой лампы мощностью 125 Вт в течение 15÷120 минут при размещении пленки на расстоянии от лампы, равном 5÷10 см.

15 Следует особо отметить, что важной особенностью получаемых нерастворимых пленок является их способность удерживать вольфрам, ванадий и молибден, которые не переходят из них в воду даже при кипячении, что указывает на возможность установления межмолекулярных химических связей с участием полианионов.

5) Удаление из пленки остатков солевого компонента. Не перешедший в нерастворимое состояние солевой компонент удаляют путем выдерживания пленки в дистиллированной воде при периодической замене последней.

При формировании жидкостного ионоселективного электрода внутреннюю полость корпуса заполняют раствором с постоянной концентрацией иона, к которому обратим электрод. С данным раствором контактирует внутренний вспомогательный электрод (электрод сравнения).

25 При формировании полностью твердофазного электрода корпус заполняют твердыми частицами сплава Вуда, далее проводят нагревание сплава до плавления и образования прочного контакта с мембраной. До застывания сплава в него вставляют токопровод.

Конструкция жидкостного электрода с твердой мембраной носит общепринятый характер (см., например, И.Корыта, К.Штулик. «Ионоселективные электроды». М., «Мир», 1989, стр.77, рис.4.1).

30 Конструкция полностью твердофазного электрода приведена на фиг.1. Ионоселективный электрод содержит трубчатый полый корпус 1, выполненный из диэлектрического материала. На торце корпуса 1 размещена ионоселективная твердая пленочная мембрана 2. В корпусе 1 размещен стержень 3 из затвердевшего сплава Вуда. Стержень 3 имеет контакт с мембраной 2 и токопроводом 4.

35 Работа электрода описана ниже (см., например, случай прямой потенциометрии); собственно использование электрода носит стандартный и широко известный характер.

Способ изготовления ионоселективного электрода может быть проиллюстрирован следующим примером.

40 Пример.

В колбу помещают 7,5 г поливинилового спирта с молекулярной массой 15000 г/моль, добавляют немного дистиллированной воды и дают ему набухнуть в течение 12 часов, после этого добавляют воду до общего содержания 100 мл, помещают колбу на водяную баню и нагревают до 85°C, растворение проводят с перемешиванием при помощи магнитной мешалки или стеклянной палочки, после растворения полимера в колбу вводят 0,5 г гептамолибдата аммония и продолжают процесс до полного растворения компонентов. Полученную полимерно-солевую композицию наносят путем обмакивания на поверхность трубчатого стеклянного корпуса, имеющего внутренний и внешний диаметр 3,5 и 6 мм соответственно. Далее корпус с нанесенной композицией помещают в камеру, в которой поддерживают температуру 30°C и относительную влажность воздуха на уровне 70% (параметры поддерживают при прокачке воздуха, барботирующего через слой нагретой воды, при переменной глубине барботажа и переменной мощности нагревателя воды). Сушку композиции в камере проводят до формирования пленки. В ходе сушки из

пленки удаляют пузырьки воздуха. Сформированную на поверхности корпуса электрода пленку толщиной 0,5 мм далее подвергают нагреванию до 150°C и выдерживают в нагретом состоянии 2 часа. Далее из пленки удаляют не перешедшие в нерастворимое состояние остатки солевого компонента путем выдерживания пленки в периодически

5 заменяемой дистиллированной воде до получения отрицательного результата анализа промывной воды на содержание соответствующего металла.

Таким образом, получают мембрану, соединенную с корпусом. Далее внутреннюю полость корпуса заполняют твердыми частицами сплава Вуда, опускают в полость токопровод и проводят нагревание до 75°C. При плавлении сплав Вуда заполняет без

10 промежутков часть внутренней полости корпуса в виде стержня и образует электрический контакт между мембраной и токопроводом. На этом операции изготовления ионоселективного электрода для определения концентрации кислородсодержащих ионов молибдена заканчиваются.

Как указывалось ранее, прямая потенциометрия является методом определения

15 концентрации вещества при непосредственном измерении потенциала электрода. Измерение потенциала приготовленного вышеописанным способом электрода проводилось на нановольтметре В2-38 относительно стандартного хлоридсеребрянного электрода (электрод сравнения, потенциал которого постоянен при комнатной температуре и равен 0,2256 В). Измерения проводились на стандартных растворах гептамолибдата аммония

20  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  в интервале концентраций от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  М, переходя от наименьших концентраций к наибольшим.

Зависимость потенциала от концентрации приведена на фиг.2.

Подобная же картина наблюдается для кислородсодержащих ионов вольфрама и

25 ванадия. Следует отметить, что для оптимизации проведения потенциометрического определения молибдена в растворе рекомендуется использование буферных растворов для установления pH=6. В качестве буферного раствора может быть использован бифталатный буферный раствор ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{-NaOH}$ ) и раствор на основе гидроцитрата натрия ( $\text{Na}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{C}_7\text{-NaOH}$ ).

30 Одним из способов проверки, а следовательно, и одной из значительных сфер применения ионоселективных электродов является потенциометрическое титрование. Для случая настоящего изобретения может быть приведен пример титрования раствора нитрата лантана раствором гептамолибдата аммония (концентрация раствора равна 0,01 М). Эти реагенты выбраны, исходя из условия образования малорастворимого соединения.

35 Кривая потенциометрического титрования приведена на фиг.3. На кривой потенциометрического титрования виден излом при атомных соотношениях молибдена и лантана, соответствующий данным кондуктометрического титрования (точка эквивалентности указана на фиг.3 стрелкой). При дальнейшем введении гептамолибдата наблюдается еще один излом, отвечающий выходу системы из области линейной

40 зависимости потенциала электрода от концентрации (область линейности на фиг.3 расположена между штриховыми линиями).

Выше было указано на возможность реализации электродов жидкостного типа. На фиг.4 представлена концентрационная кривая для электрода с концентрацией внутреннего

45 раствора  $10^{-5}$  М. Наличие линейной области, как и в случае твердофазного электрода, определяется возможность использования жидкостного электрода в ионометрии.

На фиг.5 приведена зависимость потенциала электрода, мембрана которого содержит поливиниловый спирт и метаванадат аммония. Данный электрод, согласно описанному выше, является ионоселективным относительно кислородсодержащих ионов ванадия, что

50 подтверждается наличием линейной области (линия 1). Одновременно на фиг.5 приведена зависимость потенциала для того же электрода в растворах гептамолибдата аммония (линия 2), в которых присутствуют родственные кислородсодержащие ионы молибдена. Согласно фиг.5 потенциал ванадатного электрода не зависит от концентрации кислородсодержащих ионов молибдена, что еще раз подтверждает работоспособность



заявляемых ионоселективных электродов, поскольку, как указывалось выше, потенциал работоспособного селективного электрода практически не зависит от концентрации любого иона, содержащегося в растворе, кроме того иона, относительно которого электрод обладает селективностью.

5 В ходе экспериментальных исследований ионоселективных электродов для определения концентрации кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия установлена возможность их длительной эксплуатации. Полученные электроды сохраняют свою работоспособность к настоящему времени уже около двух лет с момента их изготовления.

10 Экспериментально определено время отклика (установления стационарного значения потенциала в исследуемом растворе) для всех изготовленных электродов, которое во всех случаях не превышает 15 минут и обычно составляет не более 1-2 минут. Время отклика зависит от толщины мембраны электрода. При прочих равных условиях оно меньше для более тонких мембран.

15 Таким образом, в настоящем изобретении решена поставленная задача расширения возможностей ионометрии. Созданы ионоселективные электроды, способные определять концентрацию кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия в растворах.

#### Формула изобретения

20 1. Ионоселективный электрод для определения концентрации кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия, включающий трубчатый полый корпус из диэлектрического материала и соединенную с корпусом мембрану, отличающийся тем, что мембрана выполнена в виде гомогенной, однофазной, аморфной пленки на основе полимерно-солевой композиции, включающей в свой состав водорастворимый  
25 неионогенный полимер и водорастворимое кислородсодержащее соединение соответствующего металла.

2. Ионоселективный электрод по п.1, отличающийся тем, что в качестве водорастворимого неионогенного полимера полимерно-солевая композиция содержит поливиниловый спирт с молекулярной массой 10000-20000 г/моль.

30 3. Ионоселективный электрод по п.1, отличающийся тем, что в качестве водорастворимых кислородсодержащих соединений вольфрама, молибдена и ванадия полимерно-солевая композиция содержит додекавольфрамат, гептамолибдат и метаванадат аммония.

4. Ионоселективный электрод по п.1, отличающийся тем, что состав полимерно-солевой  
35 композиции соответствует соотношению «соль: полимер», равному 1:(15÷20).

5. Ионоселективный электрод по п.1, отличающийся тем, что толщина мембраны составляет 0,1÷2 мм.

6. Способ изготовления ионоселективного электрода для определения концентрации  
40 кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия, включающий изготовление мембраны и соединение ее с корпусом и токопроводом, отличающийся тем, что для получения мембраны приготавливают жидкофазную полимерно-солевую композицию путем растворения в дистиллированной воде при перемешивании водорастворимого полимера и кислородсодержащего соединения соответствующего металла, причем вводимое для  
45 растворения количество компонентов соответствует однофазному состоянию пленки, образующейся после удаления свободной воды, жидкофазную композицию наносят на поверхность и подвергают сушке путем выдерживания в камере с регулируемой температурой и влажностью, образовавшуюся пленку обрабатывают для придания ей свойства нерастворимости в растворах, подвергаемых в дальнейшем анализу на  
50 содержание в них кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия, путем нагревания и выдержки в нагретом состоянии и/или воздействия на мембрану ультрафиолетовым облучением, не перешедшие в нерастворимое состояние остатки солевого компонента удаляют путем выдерживания пленки в периодически заменяемой дистиллированной воде до получения отрицательного результата анализа промывной воды

на содержание соответствующего металла.

7. Способ изготовления ионоселективного электрода по п.6, отличающийся тем, что растворение и перемешивание проводят на водяной бане при температуре бани 70-100°C.

5 8. Способ изготовления ионоселективного электрода по п.6, отличающийся тем, что сушку проводят при температуре 25-35°C при поддержании относительной влажности в камере на уровне 60-80% до формирования пленки.

9. Способ изготовления ионоселективного электрода по п.6, отличающийся тем, что сушку проводят при комнатной температуре в камере с умеренным вакуумом до формирования пленки.

10 10. Способ изготовления ионоселективного электрода по п.6, отличающийся тем, что нагревание при обработке пленки проводят до температуры 130-170°C при выдержке в нагретом состоянии в течение 1-4 ч.

11. Способ изготовления ионоселективного электрода по п.6, отличающийся тем, что полимерно-солевую композицию наносят непосредственно на поверхность корпуса  
15 электрода.

12. Способ изготовления ионоселективного электрода по п.6, отличающийся тем, что полимерно-солевую композицию наносят на подложку, выполненную из низкоадгезионного твердого материала, например стекла, полиэтилена или фторопласта, полученную пленку  
20 отделяют от подложки и закрепляют на корпусе с помощью клеевого состава, индифферентного к исследуемым растворам кислородсодержащих соединений вольфрама, молибдена и ванадия, например, с помощью эпоксидной композиции.

13. Способ изготовления ионоселективного электрода по п.6, отличающийся тем, что для формирования полностью твердофазного электрода корпус заполняют твердыми  
25 частицами сплава Вуда, сплав плавят путем нагревания до заполнения части внутреннего объема корпуса и образования контакта с мембраной и токопроводом.

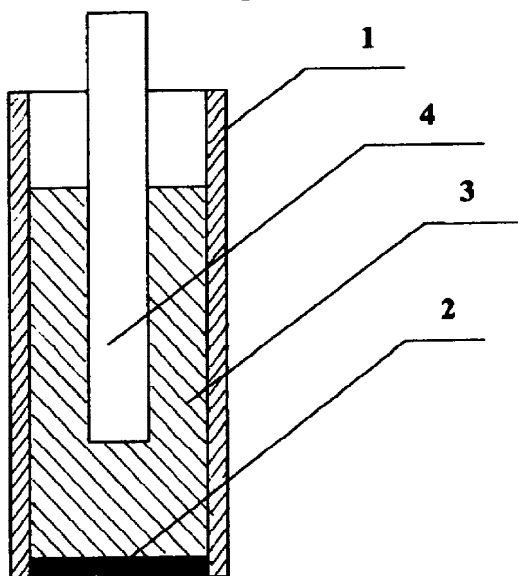
30

35

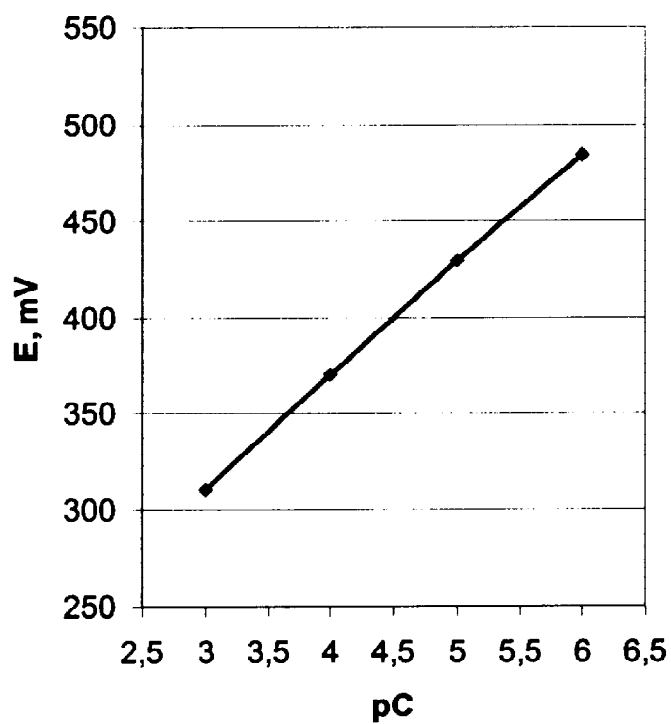
40

45

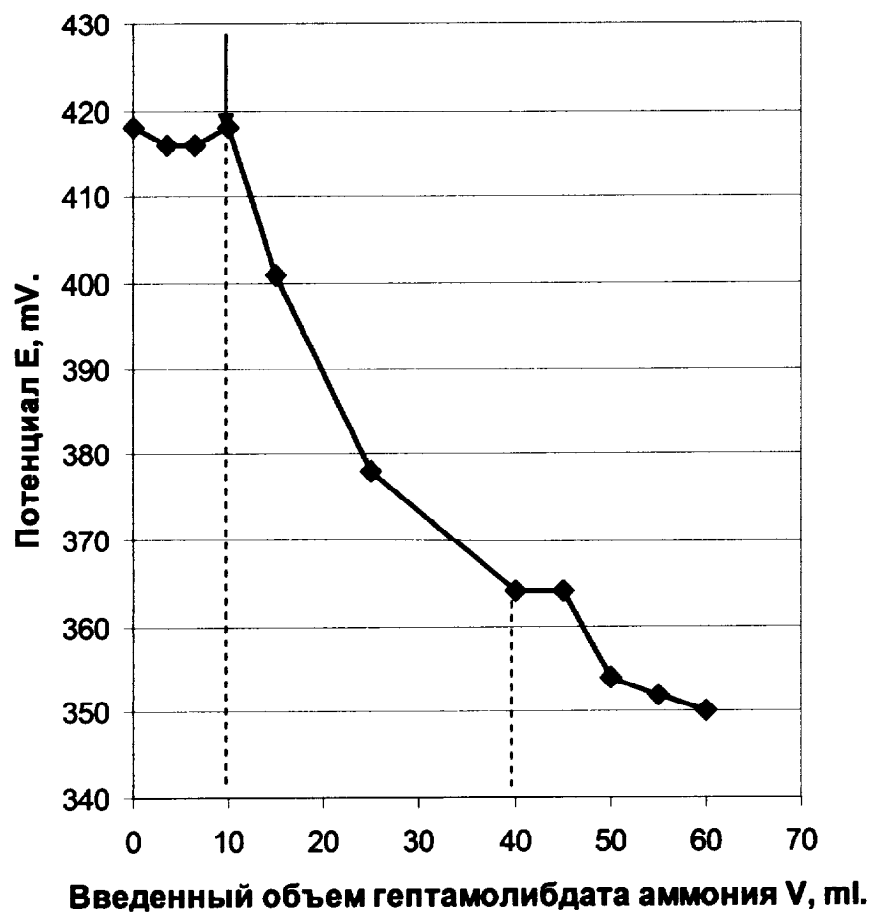
50

**Твердофазный ионоселективный  
электрод.****Фиг. 1**

**Зависимость потенциала от концентрации  
гептамолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .**

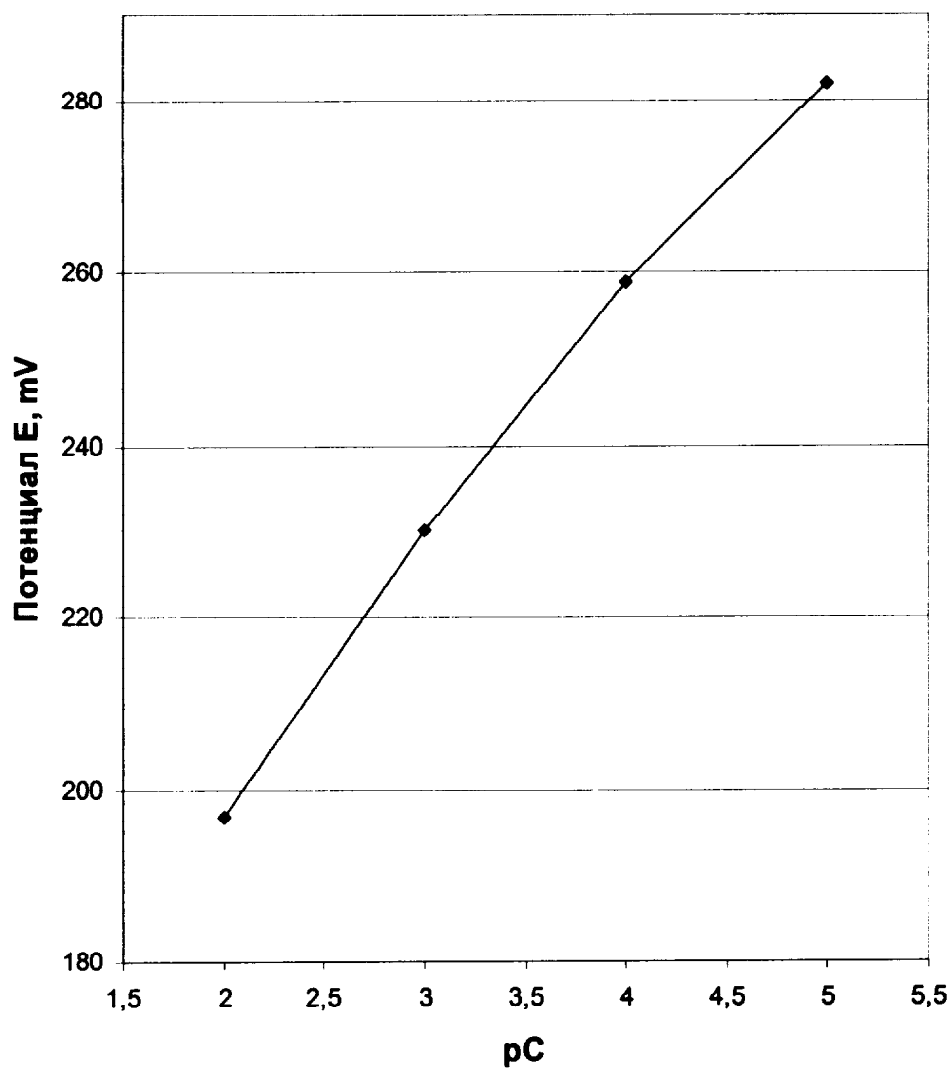
**Фиг. 2**

## Результаты потенциометрического титрования

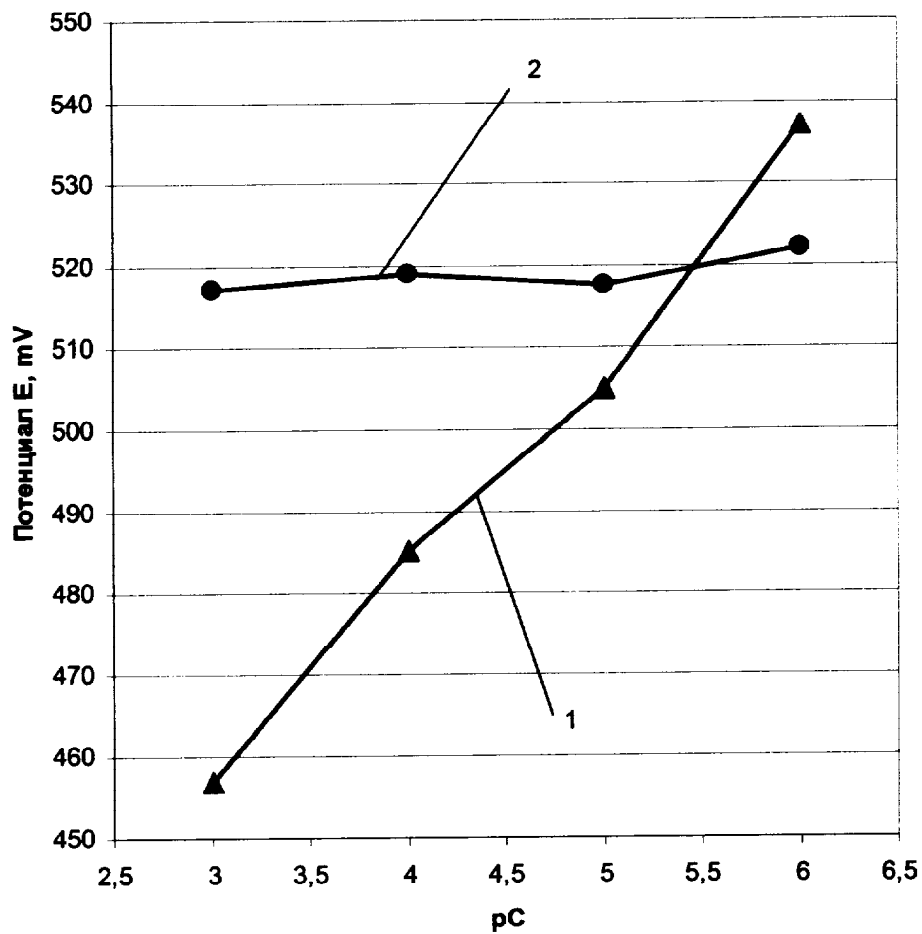


Фиг. 3

**Потенциометрическое исследование  
жидкостного электрода.**



**Фиг. 4**



1 -  $\text{NH}_4\text{VO}_3$

2 -  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

Фиг. 5